Molekulargrößen einiger anorganischer Körper.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Peter Geib

aus **Aussig** (Böhmen).

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Ostwald.

Leipzig, den 31. Mai 1906.

Der Procancellar.
Marx.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0080

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität zu Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich auch an dieser Stelle für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung, die er meinen Arbeiten stets in reichem Maße zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aus.

Ebenso fühle ich mich

Herrn Privatdozenten Dr. K. Beck

zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Inhalt.

1. Teil. Seite

Molekulargewichtsbestimmungen in Brom: 9
1. Bestimmung des Molekulargewichtes von Aluminiumbromid . 9
2. Bestimmung von Schwefel bezw. Schwefelbromür und Schwefelchlorür 13

2. Teil.

Molekulargewichtsbestimmungen in Zinntetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid: 17
1. Bestimmung des Molekulargewichtes von Schwefel in Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid 17
2. Bestimmung des Molekulargewichtes von Zinntetrajodid, Antimontrijodid, Arsentrijodid und Arsentrioxyd 23

3. Teil.

Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Chlor: 34
1. Bestimmung von Schwefel 34
2. Bestimmung von Schwefelchlorür 42
3. Bestimmung von Schwefeldichlorid 46

4. Teil.

Molekulargewichtsbestimmungen von Schwefel und Selen in Schwefelchlorür 52
Zusammenfassung 56

Molekulargewichtsbestimmungen in Brom.

1. Bestimmung des Molekulargewichtes von Aluminiumbromid.

Mit der Ermittelung der Molekulargewichte der Eisen- und Aluminiumchlorverbindungen haben sich mannigfache Forscher befaßt. Die Dampfdichtebestimmungen von Deville und Troost[1]) führten zu der Annahme, daß den Molekülen des Eisenchlorids und Aluminiumchlorids die Formel Fe_2Cl_6 bezw. Al_2Cl_6 zukommen müssen. Obwohl die von V. u. C. Meyer[2]) nach der Gasverdrängungsmethode in Stickstoff ausgeführten Dampfdichtebestimmungen diese Resultate zunächst bestätigten, blieben sie jedoch nicht ohne Widerspruch. Nilson und Pettersson,[3]) die die Dampfdichte des Aluminiumchlorids ebenso nach dem Gasverdrängungsverfahren bei 448°, der Siedetemperatur des Schwefels, bestimmten, fanden abweichend von Deville und Troost Dampfdichten, die der Molekulargröße $AlCl_3$ entsprechen.

Während nun andererseits durch die Untersuchungen von C. Friedel und J. M. Crafts[4]) die Resultate von Deville und Troost, sowie von C. u. V. Meyer ihre Bestätigung fanden, glaubten Nilson und Pettersson[5]) durch ihre wiederum auf-

---

[1]) Cr. 45, 821; Ann. Chim. et Phys. [3] 58, 257.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12, 1198.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 458.
[4]) Cr. 106, 1764.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 217.

genommenen Versuche ihre früheren Dampfdichtebestimmungen aufrecht halten zu können, da die V. Meyersche Methode dadurch zu Fehlern Veranlassung gebe, als durch die Vermischung des Dampfes mit einem Gase die Dissoziation begünstigt werde. Auch V. Meyer selbst gelangte zu der Ansicht, daß nur die Formel $FeCl_3$ berechtigt sei.

Die weiteren Untersuchungen, die von Roux und Louise[1]) mit Aluminiumäthyl bezw. -methyl unternommen wurden und bereits früher von Oldling und Buckton[2]) ausgeführt waren, ergaben, daß auch diesen Verbindungen die Formeln $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ zukommen; doch wurde deren Existenzberechtigung von V. Meyer,[3]) Grünwald und Quinke[4]) bestritten. Die Versuche von A. Combes,[5]) die Dampfdichte des Aluminiumacetylacetons zu bestimmen, ferner diejenigen von P. Th. Müller,[6]) die Molekulargröße von Eisenchlorid nach der Siedemethode in Alkohol und Äther festzustellen, und die Untersuchungen des Eisen- und Aluminiumchlorids in Pyridin von A. Werner und W. Schmujlow[7]) führten zu dem Ergebnis, daß in diesen Verbindungen Aluminium und Eisen dreiwertig auftreten. Beckmann,[8]) der bereits im Jahre 1892 Molekulargewichtsbestimmungen von Aluminiumchlorid und Eisenchlorid in Äther und Alkohol nach der Siedemethode ausgeführt hatte, gelangte gleichfalls zu Werten, die der einfachen Molekulargröße entsprachen. Jedoch legten die Untersuchungen von Elmer P. Kohler,[9]) in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode ausgeführt, die Vermutung nahe, daß auch Moleküle von der Formel Al_2Br_6 und Al_2J_6 beständig erscheinen können.

---

[1]) Cr. 106, 73; 106, 602; Phil. Mag. (2) 29, 316.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 109; Proc. Royal Soc. 14, 19.
[3]) Ber. 21, 701.
[4]) Ibid. 22, 551.
[5]) Cr. 108, 405.
[6]) Cr. 118, 664.
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 24.
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 883.
[9]) Chem. Journ. 24, 383; Chem. Centr. 1900, II, 1261.

Da aber hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß aus Aluminiumbromid und Schwefelkohlenstoff durch lockere Bindung ein komplizierteres Molekül entsteht, so suchte Beckmann[1]) Komplikationen dadurch zu vermeiden, daß er das zur Verwendung gelangende Aluminiumbromid durch Reaktion auf Brom im Siedegefäß selbst erzeugte und dieses im siedenden Brom bestimmte. Wie aus diesen Versuchen deutlich hervorgeht, vermag Aluminiumbromid in einem Lösungsmittel von geringer dissoziierender Kraft Moleküle von der Formel Al_2Br_6 zu bilden.

Unter Beobachtung der von Beckmann angegebenen Vorsichtsmaßregeln wurde dieser Versuch wiederholt.

Als eine Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches gibt Beckmann die Reinheit des zu verwendenden Broms an. Das Mercksche Präparat wurde deshalb zuerst mit Wasser gewaschen, sodann mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, fraktioniert und destilliert; das Destillat wurde nochmals mit Baryumoxyd während 12 Stunden behandelt, filtriert und schließlich durch Destillieren über Phosphorpentoxyd von jeder Spur Wasser befreit.

Zur Berechnung des Molekulargewichtes ist hier angenommen worden, daß ein Atom Aluminium drei Atome Brom bindet. Diese gebundene Menge Brom ist sodann von dem Gesamtbrom in Abrechnung gebracht.

Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde von Beckmann zu 52° ermittelt.

Bestimmung von Aluminium in siedendem Brom.
$E = 52$, $Al_2Br_6 = 534$.

g Brom	g Aluminium	g Alum. brom.	g Brom korrig.	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
39,36	0,0731	0,7231	38,71	0,177	548
40,98	0,0670	0,6625	40,38	0,165	516
40,98	0,0990	0,9790	40,10	0,235	539

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. l. c.

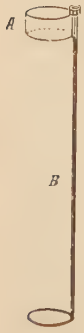
Im Anschluß an diese Bestimmungen wurde nun der Versuch gemacht, das Molekulargewicht von Aluminiumbromid in Brom nach der kryoskopischen Methode zu bestimmen.

Die molekulare Erniedrigung berechnet sich nach der van't Hoffschen Formel $E = \frac{0{,}02\ T^2}{w}$ zu 96,93, wobei die latente Schmelzwärme $w = 16{,}185$ (Regnault)[1]) beträgt. Die experimentelle Bestimmung dieser Konstante wurde mit Tetrabrommethan ausgeführt und zeigte gute Übereinstimmung.

Tetrabrommethan in Brom. $CBr_4 = 332$.

g Brom	g CBr_4	Erniedrigung	Konstante	Mittel
37,61	0,1804	0,141	96,49	
37,61	0,3532	0,275	96,85	96,66
37,61	0,4500	0,343	96,65	

So wie bei den Versuchen in siedendem Brom als Siedeerleichterer und Füllmaterial massive Silberperlen verwendet wurden, so diente hier ein Silberrührer, da Platinrührer durch Brom angegriffen werden. Der Silberrührer besteht aus dem stark versilberten Eisenring A und dem Silberrohr B; dieses ist am unteren Ende ringförmig gebogen und am oberen Ende mit der Laubsäge 1 cm lang eingeschnitten, sodaß die Befestigung des Eisenringes in der aus der Figur ersichtlichen Weise bequem vorgenommen werden kann.



Als Kühlflüssigkeit läßt sich zweckmäßig niedrig siedender Petroläther verwenden, der durch Verdunsten mittels eines Stromes trockener Luft leicht unter den Gefrierpunkt des Broms (— 7,32° C.) abgekühlt

[1]) Landolt, Tabellen p. 470.

werden kann; auf diese Weise ist es möglich, die Temperatur des Kühlbades innerhalb 0,1° genau konstant zu halten.

Das Einführen der Substanz wurde in ähnlicher Weise vorgenommen wie bei der Bestimmung in siedendem Brom. Nach Ablesen des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels wurde das Thermometer aus der Flüssigkeit in die Höhe gezogen und das in einem Silberrohr eingeschlossene Aluminium eingeworfen.

Sobald die Reaktion beendet war, wurde vorsichtig abgekühlt und das Thermometer in die Flüssigkeit zurückgeschoben, worauf der Gefrierpunkt der Lösung bestimmt wurde.

g Brom	g Aluminium	g Alum. brom.	g Brom korrig.	Er-niedrigung	Gef. Mol.-Gew.
42,32	0,0578	0,5718	41,81	0,260	509
59,14	0,0712	0,7041	58,51	0,220	530
36,34	0,0828	0,7447	35,68	0,372	543

Wie vorauszusehen war, sind auch bei niedrigeren Temperaturen Moleküle der Formel Al_2Br_6 existenzfähig. Somit läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß Aluminium in diesen und ähnlichen Verbindungen als vierwertiges Metallatom zu gelten hat.

2. Bestimmung von Schwefel bezw. Schwefelbromür und Schwefelchlorür.

Von den Schwefelbromverbindungen, die bisher sehr wenig Gegenstand der Untersuchung waren, ist mit Sicherheit nur das Schwefelbromür S_2Br_2 bekannt. Die Existenz dieses Körpers, der zuerst von Balard[1]) dargestellt, von ihm aber nicht näher untersucht worden ist, wurde von Rose[2]) in Zweifel gezogen, als er bei Versuchen, ihn zu destillieren, die Beobachtung machte,

[1]) Ann. de chim. et de phys. 32, 337.
[2]) Pogg. Ann. 27, 211.

daß er dabei in seine Elemente zerfällt: die Bindung sei eine so lockere, daß sie sich bei geringer Erwärmung wieder löse. Muir,[1]) der sich in der Folge mit der Untersuchung des Bromschwefels beschäftigte, kam zu dem Ergebnis, daß Schwefelbromür ein einheitlicher Körper von konstanter Zusammensetzung sei. Seine weiteren Versuche, ein Schwefeldibromid SBr_2 in der Weise darzustellen, daß er zu Schwefelbromür einen Überschuß von Brom gab, mißlangen, da der Rückstand nach dem Destillieren stets nur die Zusammensetzung des Schwefelbromürs zeigte.

Die Existenz einer höher bromierten Schwefelverbindung vermutete Michaëlis,[2]) welcher bei Einwirkung von schwefliger Säure auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid und Brom eine dunkle Flüssigkeit erhielt, die bei 115° destillierte und sich in Brom, Schwefelbromür und Phosphoroxychlorid durch nochmaliges Destillieren trennen ließ. Demnach hätte die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,PCl_3 + 2\,Br_2 + SO_2 = 2\,PCl_3O + SBr_4$$

stattgefunden, wobei das entstandene Schwefeltetrabromid in Schwefelbromür und Brom zerfallen sei.

Von O. Ruff und G. Winterfeld[3]) sind nun exakte Untersuchungen der Schmelzpunkte und Dampftensionen von Schwefelbromgemischen angestellt werden, die zu dem Resultat führten, daß selbst bei tiefen Temperaturen höher bromierte Schwefelverbindungen nicht existieren. Diese Untersuchungen wurden bei Temperaturen von - 57,5° bis - 15,5° (Luftthermometer) ausgeführt. Daß aber auch bei höheren Temperaturen Verbindungen von der Zusammensetzung SBr_2 oder SBr_4 nicht zu existieren scheinen, geht aus den weiteren Versuchen Ruffs und Winterfelds hervor, analog den Doppelverbindungen der Chloride solche mit Schwefelbromür oder

[1]) Jour. of the chem. Soc. [2] 13, 845.
[2]) Jen. Zeitschr. 6, 297.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2437.

mit anderen Bromiden zu bilden, was jedoch nicht gelang. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten stehen die Untersuchungen, die ich in dieser Richtung ausführte.

Da Schwefelbromür nur sehr schwierig vollkommen rein darzustellen ist, weil es gegen Luftfeuchtigkeit äußerst empfindlich ist, so wurde es durch Reaktion von Brom auf Schwefel im Gefrierrohr selbst erzeugt, wie dies Beckmann auch bei den Versuchen Aluminiumbromid in siedendem Brom zu bestimmen vorzog, und hier ohne Gefahr geschehen kann, da die Bildungswärme (Ogier)[1]) von flüssigem Brom mit festem Schwefel nur 1 cal. beträgt.

Bestimmung von Schwefel in Brom.

g Brom	g Schwefel	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
40,76	0.1394	0,630	52,5
40,76	0,2347	0,922	60
46,73	0,1634	0,528	64
46,73	0,3252	1,056	63,7
46,73	0,4086	1,268	66,6

Daraus geht wohl sicher hervor, daß in Brom eine Verbindung gelöst ist, die im Molekül zwei Atome Schwefel gebunden enthält; die Frage aber, wie viel Atome Brom an Schwefel gebunden sind, ist dadurch nicht entschieden. Da jedoch nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Ruff und Winterfeld höher bromierte Schwefelverbindungen nicht existenzfähig sind, so ist es wahrscheinlich, daß sich auch hier bei einem Überschusse von Brom nur Schwefelbromür gebildet hat. Zu dieser Annahme berechtigt der Umstand, daß auch das dem Schwefelbromür analog zusammengesetzte Schwefelchlorür in Brom keinerlei Veränderung erleidet.

[1]) Cr. 92, 922; Chem. Centr. 1881, 517.

Bestimmung von Schwefelchlorür in Brom.
$S_2Cl_2 = 134{,}9$.

g Brom	g S_2Cl_2	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
46,62	0,2442	0,384	134
46,62	0,3708	0,608	130
46,62	0,4658	0,757	130

Der Versuch, die Untersuchungen auch auf die dem Schwefel ähnlichen Elemente, Selen und Tellur, auszudehnen, scheiterte an der geringen Löslichkeit dieser Körper in Brom; aus demselben Grunde war auch die Bestimmung von Selenchlorür und Selenchlorid unmöglich.

Molekulargewichtsbestimmungen in Zinntetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid.

1. Bestimmung des Molekulargewichtes von Schwefel in Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid.

Gasdichte- und damit Molekulargewichtsbestimmungen von Schwefel sind zuerst von Dumas[1]) und Mitscherlich[2]) ausgeführt worden, auf Grund deren man lange Zeit hindurch annahm, daß der Schwefel aus sechsatomigen Molekülen S_6 besteht, während andererseits durch die Bestimmungen von Deville und Troost,[3]) Bineau[4]) und V. und C. Meyer[5]) ein Molekül S_2 bei hohen Temperaturen nachgewiesen wurde. Insbesondere haben die Bestimmungen von V. Meyer[6]) und Biltz[7]) die Existenz und Beständigkeit eines zweiatomigen Schwefelmoleküls bei höheren Temperaturen dargetan; aber auch die Dampfdichtebestimmungen von C. Schall[8]) bei niedrigeren Temperaturen zeigen dieselben Resultate.

Während Paterno und Nasini[9]) in Benzol nach der

[1]) Ann. chem. phys. 50, 78; Pogg. Ann. 21, 559 (1832).
[2]) Pogg. Ann. 29, 217.
[3]) Ann. chem. phys. [3] 58, 257.
[4]) Ann. chem. phys. [3] 59, 456.
[5]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 13, 1115.
[6]) Ibid. 12, 2259.
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 266.
[8]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 23, 1701.
[9]) Ibid. 21, 2153.

kyoskopischen Methode eine S_6 entsprechende Molekulargröße fanden, zeigte Beckmann[1]) durch seine in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode ausgeführten Bestimmungen, daß dem gelösten Schwefel ein Molekül S_8 zukommt. Dieses Resultat wurde sowohl durch Hertz[2]), der Schwefel in Naphtalin nach der Gefriermethode, als auch durch Helff[3]), der ihn in siedendem Schwefelkohlenstoff bestimmte, bestätigt. Zu einem Molekulargewicht zwischen S_7 und S_8 liegend gelangten Sakurai[4]) und H. Biltz,[5]) der die Bestimmung in siedendem Nitrobenzol vornahm. Weiterhin fanden Orndorff und Terasse[6]) in siedendem Naphtalin, Xylol, Phenetol und in erstarrendem Diphenyl die Molekulargröße S_8, in siedendem Toluol und Schwefelkohlenstoff aber S_9, im erstarrendem Naphatalin S_7 und in Schwefelchlorür S_2; die Untersuchungen von S. D. Gloß[7]) in erstarrendem Naphtalin ergaben zwischen S_8 und S_9 schwankende Werte. In Schwefelkohlenstoff erhielt Barnes[8]) Werte für S_8. Die Resultate von Orndorff und Terasse wurden durch die Versuche von Aronstein und Meihuizen[9]) zum Teil nicht bestätigt. Da diese sowohl in Toluol, Xylol, Naphtalin als auch in Schwefelkohlenstoff, also oberhalb wie unterhalb des Übergangspunktes von rhombischem in monoklinen Schwefel und auch unterhalb seines Schmelzpunktes die konstante Molekulargröße S_8 erhielten. Zu demselben Resultate kamen Oddo und Serra,[10]) die in Tetrachlorkohlenstoff die Molekulargröße S_8 fanden bis zu

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 76.
[2]) Ibid. 6, 358.
[3]) Ibid. 12, 200.
[4]) Proc. Chem. Soc. 1892. 151; Journ. Chem. Soc. 1892, 989.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 425.
[6]) Amer. chem. Journ. 18, 173; Chem. Centr. 1896 I, 949.
[7]) Journ. of the Phys. Chem. 2, 421; Chem. Centr. 1899 I, 97.
[8]) Ibid. 3, 151; Chem. Centr. 1899 I, 1233.
[9]) Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Juli, Sept. 1898; Chem. Centr. 1898 II, 1194.
[10]) Gaz. chim. ital. 29 II, 343; Chem. Centr. 1899 II, 1092.

einer 3% igen Lösung; in konzentrierteren Lösungen stimmten die erhaltenen Zahlen wenig überein.

Nach einer neuen Methode der Dampfdichtebestimmung versuchten Bleier und Kohn[1]) die Dissoziationsisotherme des Schwefels zu bestimmen, wonach dieselben sich bei fünf verschiedenen Temperaturen dem gleichen Werte S_8 asymptotisch nähern und das undissoziierte Schwefelmolekül demnach aus 8 Atomen besteht.

Die eingehende Untersuchung von H. Biltz[2]) im Anschluß an die Bestimmungen von Bleier und Kohn über die Dissoziation der Schwefelmoleküle ergaben, daß Schwefel nur zweierlei Moleküle besitzt: nämlich Moleküle S_8 und zwar im gelösten Zustand, und ferner Moleküle S_2, die rein im Schwefelgase oberhalb 850° und mit Molekülen S_8 gemischt im Schwefelgase bei niederen Temperaturen auftreten.

Durch Messung der molekularen Oberflächenenergie mit Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür suchte Pekar[3]) die Molekulargröße des Schwefels zu ermitteln, wobei der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie sich dem normalen Werte am meisten nähert, wenn als Molekulargewicht des gelösten Schwefels der der Formel S_8 entsprechende Wert eingesetzt wird.

In Dimethylanilin und Benzollösungen ergaben die Bestimmungen von Popoff[4]) nach der kryoskopischen Methode Werte für ein Molekül S_6, während Timofejeff[5]) in Benzol zwischen S_5 und S_{10} schwankende Werte erhielt; dagegen fand er die Molekulargröße S_8 in Schwefelkohlenstoff und S_6 in siedendem Chloroform. Nach den kryoskopischen Untersuchungen von Tolloczko[6]) zeigt Schwefel in Antimontrichlorid

[1]) Wien. Mon. 21, 1583.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 2490; Wien. Mon. 22, 627; Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 323.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 433; Chem. Centr. 1902 I, 113.

[4]) Journ. ruß. phys. chem. Ges. 36, 642—43; Chem. Centr. 1903 II, 1265.

[5]) Ibidem 35, 644—46; Chem. Centr. 1903 II, 1266.

[6]) Chem. Centr. 1900 I, 989.

ebenfalls die Molekulargröße S_8. Smith und Holmes[1]) bedienten sich als Lösungsmittel für den amorphen Schwefel des geschmolzenen gewöhnlichen Schwefels, worin sich der amorphe Schwefel dem gewöhnlichen gegenüber wie ein fremder Stoff verhält; das Molekulargewicht des amorphen Schwefels ergibt sich entsprechend der Formel S_8.

Es war nicht ohne Interesse, das Verhalten des Schwefels auch noch in anderen Lösungsmitteln kennen zu lernen. Als gute Lösungsmittel für sämtliche Modifikationen des Schwefels erwiesen sich Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid, worin sich Schwefel in reichlicher Menge löst. Die Lösungen sind hellgelb gefärbt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in einem Beckmannschen Apparat für direktes Heizen ausgeführt.

Das von Kahlbaum bezogene Zinntetrachlorid wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit fraktioniert und das Destillat, das bei 114,5° (757 mm) konstant überging, zu den Bestimmungen verwendet.

Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt nach der Arrhenius-Beckmannschen Formel $K = \frac{0{,}02\ T^2}{w} = 98{,}11$, wobei die latente Verdampfungswärme zu $w = 30{,}13$ cal bestimmt ist; die experimentelle Bestimmung dieser Konstante erfolgte mittels Anthracen, das mit gelbroter Farbe in Lösung geht und als Mittel den Wert 94,3 liefert, der den Berechnungen des Molekulargewichtes zu Grunde liegt.

Wie diese Versuche zeigen, besitzt rhombischer Schwefel in Zinntetrachlorid gelöst die Molekulargröße S_8; dieselben Werte gibt auch der amorphe Schwefel, welcher jedoch nicht als solcher gelöst zu sein scheint, da er beim Erkalten der Lösung als rhombischer Schwefel ausfällt. Hinsichtlich der Löslichkeit sei bemerkt, daß die amorphe Modifikation langsamer löslich ist als die rhombische.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 469.

Bestimmung der Konstante mit Anthracen.
$C_{14}H_{10} = 178$.

g $SnCl_4$	g $C_{14}H_{10}$	Erhöhung	Gef. Konstante
41,2	0,2876	0,365	92,6
41,2	0,1970	0,260	96,3
35,0	0,1758	0,265	93,2
35,0	0,1702	0,260	95,1

Bestimmung von rhombischem Schwefel.
$K = 94{,}3$. $S_8 = 256$.

g $SnCl_4$	g Schwefel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
35,6	0,1368	0,150	242
35,6	0,2156	0,234	244
35,6	0,4340	0,411	280
35,6	0,3750	0,370	267
36,5	0,2450	0,265	239
36,5	0,2410	0,245	255
36,5	0,2936	0,270	280
36,5	0,2262	0,222	263

Bestimmung von amorphem Schwefel.

g $SnCl_4$	g Schwefel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
44,3	0,3836	0,345	238
44,3	0,2560	0,233	234
44,3	0,2285	0,182	265
44,3	0,2724	0,205	276

Als weiteres Lösungsmittel für Schwefel eignete sich Arsentrichlorid. Das käufliche Präparat von Kahlbaum wurde fraktioniert und destilliert und ging dann zwischen 129,5° und 130° konstant über. Vor jedesmaligem Gebrauch wurde es aber nochmals unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit destilliert und das Destillat sofort im Siedegefäß selbst auf-

gefangen. Da über die latente Verdampfungswärme keine genauen Angaben vorhanden sind, um die molekulare Siedepunktserhöhung nach der Arrhenius-Beckmannschen Formel berechnen zu können, so wurde diese ebenfalls mittels Anthracen bestimmt. Diese Bestimmungen ergeben als Mittel den Wert 72 für die molekulare Siedepunktserhöhung, woraus sich nach der Formel $K = \frac{0{,}02\ T^2}{w}$ die latente Verdampfungswärme zu 45,11 cal für das g ergibt.

Eine Prüfung für die Richtigkeit dieser Konstante ergibt sich auch mit Hilfe der Troutonschen Regel; nach derselben ist der Quotient aus der molekularen latenten Verdampfungswärme und der absoluten Siedetemperatur eine nahezu konstante Größe d. h. $\frac{w\,M}{T}$ = Konst., indem der Wert um 22 schwankt. Setzt man diese Größe = 22 und substituiert man sie in der obigen Formel $\frac{0{,}02\ T^2}{w}$, so erhält man $K = \frac{0{,}02\ T\,M}{22} = 70{,}86$.

Bestimmung der Konstante mit Anthracen.
$C_{14}H_{10} = 178$.

g $AsCl_3$	g $C_{14}H_{10}$	Erhöhung	Konstante
37,3	0,1790	0,201	68,3
38,7	0,2099	0,220	72,2
38,7	0,1880	0,200	73,2
38,7	0,2567	0,275	73,8

Bestimmung von monoklinem Schwefel.
K = 72. S_8 = 256.

g $AsCl_3$	g Schwefel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
41,65	0,3244	0,237	235
41,65	0,2330	0,180	208
41,65	0,3235	0,205	272
41,65	0,2184	0,150	268
41,65	0,1618	0,108	258
41,65	0,3058	0,182	290

Bestimmung von rhombischem Schwefel.

g $AsCl_3$	g Schwefel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
37,1	0,1992	0,140	278
37,1	0,2608	0,200	257
37,1	0,2589	0,180	283
37,1	0,2202	0,150	289
37,1	0,3600	0,269	264
37,1	0,2554	0,186	275

Die im Arsentrichlorid erhaltenen Werte für das Molekulargewicht bestätigen die Annahme, daß das Schwefelmolekül in Lösung wenigstens aus acht Atomen besteht, wenn nicht überhaupt das achtatomige Schwefelmolekül dessen Maximalgröße darstellt. Die früher beobachteten Abweichungen, welche auf Moleküle S_6—S_9 deuteten, scheinen auf Versuchsfehlern zu beruhen.

2. Bestimmung des Molekulargewichtes von Zinntetrajodid, Antimontrijodid, Arsentrijodid und Arsentrioxyd.

Die zahlreichen Untersuchungen, die von Walden[1]) in dem Bestreben ausgeführt worden sind, um die mannigfachen Grundlagen zu prüfen, welche durch verschiedene Forscher (Nernst, Brühl u. a.) ausgesprochen worden sind und die besonderen Faktoren ermitteln sollen, auf Grund deren die verschiedensten Lösungsmittel zur elektrolytischen Dissoziation von gelösten Salzen befähigt sind, hatten zum Teil ein ganz abnormes Verhalten dieser Elektrolyte ergeben. Demnach beeinflußt einerseits die Natur des Lösungsmittels sowohl den Grad der elektrolytischen Dissoziation als auch den Molekularzustand eines und desselben gelösten Stoffes, während andererseits ein und dasselbe Lösungsmittel je nach der Natur der zu lösenden Salze eine erhebliche oder gar keine Jonisierung bewirken kann. Wie sich der Molekularzustand eines Stoffes

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 25, 209; 29, 371; 39, 513; 43, 385.

in den verschiedenen Lösungsmitteln ändert, zeigen die kryoskopischen Untersuchungen von Walden,[1]) Tolloczko,[2]) Garelli und Bassani.[3]) Walden bestimmte die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen vom Zinntetrajodid, Antimontrijodid und -trichlorid und Eisentrichlorid in Arsentribromid als Lösungsmittel, wobei diese Körper ein ganz anormales Verhalten zeigen. Während die Depression für Zinntetrajodid doppelt so groß ist und demnach das Zinntetrajodid nur die halbe Molekulargröße aufweist, kommt dem Antimontrichlorid und -trijodid eine Depression zu, die nur die Hälfte bis ein Drittel beträgt; die Molekulargröße des $SbCl_3$ würde demnach der Formel $(SbCl_3)_2$ und die des SbJ_3 sogar der Formel $(SbJ_3)_3$ entsprechen. Dieselben Beobachtungen machten Garelli und Bassani. Zinntetrajodid und -chlorid zeigten zu große Depressionen in Zinntetrabromid, was sie auf Dissoziation zurückzuführen suchen, da ihnen die Ausscheidung einer festen Lösung ausgeschlossen erscheint. Eine gleichfalls zu große molekulare Erniedrigung wurde bei Arsentrichlorid und Zinntetrajodid in Arsentribromid beobachtet, während dem Antimontrichlorid eine zu kleine Depression zukommt und $SbBr_3$ sogar eine Schmelzpunktserhöhung bewirkt. Dieses Verhalten von $SbBr_3$ deutet auf isomorphe Mischungen hin, so daß der gelöste Stoff wahrscheinlich auch in die feste Phase übergeht. Tolloczko fand in Übereinstimmung mit obigen Resultaten, daß $AsBr_3$ und AsJ_3 in $SbCl_3$ eine abnorm große, dagegen $SbBr_3$ und $SnCl_4$ in $SbCl_3$ eine sehr kleine molekulare Depression besitzen. Die Abweichungen sind also von zweierlei Art: entweder sind die gefundenen Depressionen zu groß, die Molekulargewichte also zu klein, oder es tritt der umgekehrte Fall ein, daß infolge zu kleiner Depressionen sich ein zu großes Molekulargewicht ergibt. Ein Analogon finden die letzteren Tatsachen in dem Verhalten von HNO_3 und CH_3COOH

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 705.

[2]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Janv. 1901.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, 1901, I, 255; Chem. Centr. 1901, I, 989.

in flüssigem N_2O_4, worin Bruni und Berti[1]) ein oft dreimal höheres Molekulargewicht gegenüber dem theoretischen erhielten und in dem Verhalten einiger Elektrolyte in flüssigem SO_2; auch in diesem Lösungsmittel besitzen einzelne Elektrolyte nach den Untersuchungen von Walden[2]) doppelte Molekulargröße. Das Auftreten des doppelten und dreifachen Molekulargewichtes findet seine wahrscheinlichste Erklärung in der Annahme der Polymerisation der Moleküle, eine Erscheinung, die ja aus den Untersuchungen an nichtwässerigen Lösungen hinreichend bekannt ist und nach Walden als der primäre Vorgang in jeder Lösung angesehen werden kann.

Was den umgekehrten Fall, das Verhalten von SnJ_4, $AsBr_3$ und AsJ_3 betrifft, so kann nach Walden hierfür folgendes als Ursache in Betracht kommen:

1. Diese Körper unterliegen einer starken Jonenspaltung, etwa nach dem Schema:

$$SnJ_4 \longrightarrow \overset{+}{Sn}J_3 + \overset{-}{J} \longrightarrow \overset{++}{Sn}J_2 + 2\overset{--}{J} \longrightarrow \overset{++++}{Sn} + J + \overset{-}{J} + \overset{-}{J} + J.$$

2. Sie zerfallen, z. B.: $SnJ_4 \longrightarrow SnJ_2 + J_2$.

3. Sie treten in chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel z. B.:

$$SnJ_4 + AsBr_3 \longrightarrow SnJ_3Br + AsBr_2J \longrightarrow SnJBr_3 + AsJ_3.$$

Die erste Möglichkeit muß außeracht gelassen werden, da nach den Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit diese Körper sehr schwache Elektrolyte sind. Es handelt sich also nur noch um einen Zerfall des Moleküls und die chemische Reaktion zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel.

Da diese Beobachtungen sämtlich nur bei der kryoskopischen Methode gemacht wurden und es mithin nicht ausgeschlossen erschien, daß bei höheren Temperaturen sich die Gleichgewichte in dem einen oder anderen Sinne veränderten, lag es nahe, diese Untersuchungen auch auf die

[1]) Gaz. chim. ital. 30, II, 151.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 513.

Siedemethode auszudehnen, wobei besonders die Jodide untersucht werden sollten.

Bezüglich ihrer Jonisierungstendenz und ihres Dissoziationsvermögens seien die einzelnen Lösungsmittel nach den Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von Walden kurz charakterisiert. Reines Zinntetrachlorid ist ein Nichtleiter des Stromes und ein schlechtes Lösungsmittel für Salze, die es nicht elektrolytisch zu spalten vermag. Arsentrichlorid erweist sich als ein gutes Jonisierungsmittel vornehmlich für binäre Salze im Gegensatz zu Phosphortrichlorid, dem für Salze keine jonisierende Kraft zukommt, während das dem Arsentrichlorid korrespondierende Antimontrichlorid ein bedeutendes Jonisierungsvermögen besitzt. Die Messungen an $SnCl_4$, $AsCl_3$ und PCl_3 sind bei 25° ausgeführt; das elektrische Leitvermögen von $SbCl_3$ wurde bei 80° gemessen.

Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen erfolgte in einem Beckmannschen Siedeapparat für direktes Heizen. Als Siedeerleichterer dienten hier gut ausgekochte und geglühte böhmische Granaten; um das Stoßen völlig zu verhindern, wurden während des Siedens noch wenige Platintetraeder (10–15) in das Siedegefäß gebracht.

Die Berechnung geschah nach der für die Bestimmung von Molekulargewichten geltenden Formel $M = K \frac{s}{l \cdot L}$, worin K die molekulare Siedepunktserhöhung, s das Gewicht der gelösten Substanz, l die beobachtete Siedepunktserhöhung und L das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet.

Tabellen.

1. Zinntetrachlorid.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit fraktioniert und das Destillat, das bei 114,5° konstant überging, zu den Bestimmungen verwendet. SnJ_4, AsJ_3 und SbJ_3 lösen sich leicht und in reichlicher Menge

beim Sieden darin auf und geben sämtliche gelb bis gelbrot gefärbte Lösungen.

K = 94,3. Zinntetrajodid = SnJ_4. M = 625,9.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
43,00	0,5354	0,595	197
43,00	0,2808	0,317	194
43,00	0,5394	0,616	192
43,00	0,4252	0,482	190

K = 94,3. Antimontrijodid = SbJ_3. M = 500,55.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
40,7	0,5616	0,832	155
40,7	0,4583	0,666	158
40,7	0,5596	0,807	159

K = 94,3. Arsentrijodid = AsJ_3. M = 455,58.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
44,00	0,5124	0,659	158
44,00	0,4538	0,600	160
44,00	0,5013	0,660	163
44,00	0,3442	0,445	164

Beim Vergleich der für die Molekulargewichte gefundenen Werte fällt auf, daß dieselben nur ein Drittel des normalen Wertes erreichen. Um zu sehen, ob das abnormale Verhalten dieser Körper auch in einem Lösungsmittel sich zeigt, von dem bekannt ist, daß es Elektrolyte nicht spaltet, und um andererseits die Reinheit der verwendeten Substanzen zu prüfen, wurde das Molekulargewicht von SnJ_4 in Benzol nach der Gefriermethode bestimmt, worin es sich mit gelbroter Färbung löst.

K = 50. SnJ_4 in Benzol. M = 625,9.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
11,72	0,3552	0,247	613
11,72	0,5449	0,381	610
11,72	0,5034	0,487	616
11,72	0,9064	0,625	618

Wie zu erwarten war, besitzt SnJ_4 in Benzol ganz normales Molekulargewicht, so daß man annehmen muß, daß die in $SnCl_4$ erhaltenen Werte sämtlich auf chemische Wechselwirkung zurückzuführen sind.

2. Arsentrichlorid.

Das zu den Molekulargewichtsbestimmungen verwendete $AsCl_3$ wurde in derselben Weise wie $SnCl_4$ behandelt und ging zwischen 129,5°—130° konstant über. Die Lösungen, die in der Siedehitze gelb bis gelbrot gefärbt sind, werden beim Erkalten violettrot. Da sich auch die amorphe Modifikation des Arsentrioxyd verhältnismäßig leicht in siedendem Arsentrichlorid löst, wurde auch die Bestimmung dieses Körpers versucht.

K = 72. Zinntetrajodid = SnJ_4. M = 625,9.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
40,4	0,6314	0,393	286
40,4	0,5910	0,377	282
40,4	0,4571	0,313	261
40,4	0,6015	0,382	281

K 72. Antimontrijodid SbJ_3. M 500,55.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
42,1	0,3098	0,333	159
42,1	0,5066	0,537	142
42,1	0,5411	0,557	166
42,1	0,8028	0,798	172

K = 72. Arsentrijodid = AsJ_3. M = 455,58.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
38,4	0,7549	0,768	184
38,4	0,6680	0,638	196
38,4	0,7199	0,662	204
38,4	0,5990	0,550	206

K = 72. Arsentrioxyd = As_2O_3. M = 198.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
37,9	0,5438	1,353	76
37,9	0,3906	0,910	81
37,9	0,6099	1,275	91

Vergleicht man diese Werte mit denjenigen, die sich in $SnCl_4$ ergeben haben, so bemerkt man, daß die hier erhaltenen Molekulargewichte einen größeren Wert aufweisen, der sich der Hälfte des normalen Wertes nähert. Wenngleich hier die Dissoziation des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden muß, so kann man doch auch aus der Gelbfärbung der Lösung schließen, daß eine chemische Reaktion vor sich gegangen ist. Die rotviolette Färbung der Lösung beim Erkalten deutet vielleicht darauf hin, daß es sich um einen reversiblen Vorgang handelt. Das Verhalten von As_2O_3 läßt sich gleichfalls nur durch Reaktion zwischen Substanz und Lösungsmittel erklären.

3. Phosphortrichlorid.

Das käufliche Präparat wurde fraktioniert und das Destillat vom Siedepunkt 74,5°—75° bei 747 mm zu den Bestimmungen verwendet. Die Jodide liefern in Phosphortrichlorid gelbrot gefärbte Lösungen. Was die Löslichkeit betrifft, so ist SnJ_4 sehr leicht löslich, SbJ_3 und AsJ_3 lösen sich schwerer. In der Lösung von AsJ_3 befand sich ein Reaktionsprodukt, das infolge seiner Flüchtigkeit in Dampf überging und sich an den kühleren Stellen des Apparates in geringer Menge ausschied.

Die molekulare Siedepunktserhöhung läßt sich nach der Formel von Arrhenius-Beckmann $K = \frac{0{,}02\ T^2}{w}$ berechnen, da die latente Verdampfungswärme bekannt ist und 51,42 cal. beträgt; daraus ergibt sich K = 47,18. Die experimentelle Bestimmung der Konstante erfolgte mittels Anthracen und zeigt gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Zur Berechnung der in den Tabellen für die gefundenen Molekulargewichte verzeichneten Werte sei bemerkt, daß bei Bestimmung des Molekulargewichtes der zweiten, dritten und vierten Substanzmenge als Nullpunkt stets der Siedepunkt der vorher bestimmten Lösung angenommen wurde.

Anthracen = $C_{14}H_{10}$. M = 178.

g L	g s	Δ	Konstante
30,3	0,1295	0,113	46,6
30,3	0,1580	0,138	46,6

K = 46,6. Zinntetrajodid = SnJ_4. M = 625,9.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
28,9	0,8952	0,283	509
28,9	0,6218	0,187	534
28,9	0,6394	0,173	595
28,9	0,7234	0,205	567

K = 46,6. Antimontrijodid = SbJ_3. M = 500,55.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
28,7	0,4820	0,425	184
28,7	0,5746	0,290	318
28,0	0,5100	0,443	191
28,0	0,4449	0,225	329
28,0	0,5438	0,105	862

K = 46,6. Arsentrijodid = AsJ_3. M = 455,58.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
26,6	0,3518	0,339	180
26,6	0,2514	0,179	246
26,6	0,3533	0,219	282

Hier zeigt SnJ_4 bei größerer Konzentration fast die normale Molekulargröße, während das Molekulargewicht von SbJ_3 und AsJ_2 mit zunehmender Konzentration rasch steigt. SbJ_3 weist gerade das entgegengesetzte Verhalten wie in $AsBr_3$ auf. Das hohe Molekulargewicht 862 deutet vielleicht darauf hin, daß SbJ_3 polymerisiert ist.

4. Antimontrichlorid.

Das Kahlbaumsche Antimontrichlorid wurde vor den Versuchen fraktioniert, bis es bei 222°—223° konstant destillierte. Das so gewonnene Präparat wurde nochmals unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert und dieses Destillat sofort in dem gewogenen, vorgewärmten Gefriergefäß aufgefangen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist von Tolloczko[1]) zu K = 184 ermittelt worden. Die Jodide lösen sich in $SbCl_3$ verhältnismäßig leicht auf und geben gelb bis gelbrot gefärbte Lösungen. Arsentrioxyd, das gleichfalls untersucht wurde, geht mit schwach gelber Farbe in Lösung.

Die Versuche wurden in einem Beckmannschen Gefrierapparat ausgeführt; das Kühlbad war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur mittels einer Gasflamme reguliert werden konnte und während des Versuches nur 1°—2° unter dem jeweiligen Schmelzpunkt der Lösung lag.

K = 184. Zinntetrajodid = SnJ_4. M = 625,9.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
45,3	0,6267	1,440	178
45,3	0,7958	1,497	217

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 705.

K = 184. Antimontrijodid = SbJ_3. M = 500,55.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
59,1	0,4812	0,660	228
59,1	0,8174	1,073	242
59,1	0,6576	0,890	234
59,1	0,6484	0,882	245

K = 184. Arsentrijodid = AsJ_3. M = 455,58.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
54,8	0,4618	1,182	131
54,8	0,5280	1,290	137
54,8	0,6624	1,489	149

K = 184. Arsentrioxyd = As_2O_3. M = 198.

g L	g s	Δ	Gef. Mol.-Gew.
53,9	0,3164	0,960	112
53,9	0,1082	0,192	191
53,9	0,2629	0,335	267
44,2	0,2018	0,788	107
44,2	0,1396	0,327	178
44,2	0,6058	0,806	314
44,2	0,2056	0,227	378
44,2	0,1771	0,177	418

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigen die Werte für das Molekulargewicht von As_2O_3 mit zunnehmender Konzentration und entsprechen in einer etwa 3 prozentigen Lösung dem Molekül As_4O_6; doch dürfte es sich hier auch um chemische Reaktion handeln, die zwischen dem dissoziierenden Lösungsmittel und den Substanzen stattfindet.

Wenn man die Tabellen überblickt, so fällt zunächst auf, daß sowohl diejenigen Lösungsmittel, die jonisierend wirken, wie $AsCl_3$, als auch die, denen keine dissoziierende Kraft zukommen soll, wie $SnCl_4$, dasselbe abnormale Verhalten auf-

weisen. Nach den neueren Messungen von Walden[1]) an diesen Lösungsmitteln ergibt sich nun aber, daß für diese Jonenspaltung anzunehmen ist, sobald sie die Rolle der gelösten Substanzen und vermeintlichen Elektrolyten spielen. Die Messungen von Kahlenberg und Lincoln[2]) haben auch für PCl_3 und $SnCl_4$ die Elektrolytnatur dieser Körper dargetan und wahrscheinlich gemacht, daß auch diese Substanzen eine meßbare Eigenleitfähigkeit besitzen. Demnach ist es nicht ausgeschlossen, daß für die Erklärung dieses abnormalen Verhaltens der Jodide sowohl die Jonenspaltung als auch chemische Wechselwirkung in Betracht zu ziehen ist.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 385.
[2]) Journ. Phys. Chem. 3, 26—29, 30; 3, 464.

Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Chlor.

1. Bestimmung von Schwefel.

Die Untersuchungen von Beckmann[1]) in Brom, die den Zweck hatten, einwandfreie Molekulargewichtsbestimmungen in der Weise auszuführen, daß die zu untersuchenden Körper in dem Lösungsmittel selbst durch Reaktion desselben auf die Metalle erzeugt wurden, legten den Gedanken nahe, dieses Verfahren an Bestimmungen in verflüssigtem Chlor anzuwenden.

Die Verflüssigung des Chlors, das zu den leicht kondensierbaren Gasen gehört, wurde bereits von Faraday[2]) ausgeführt. Die ersten näheren Untersuchungen über die Eigenschaften des flüssigen Chlors rühren von R. Knietsch[3]) her. Gegenstand seiner Untersuchungen waren vornehmlich die Dampfspannungen des flüssigen Chlors unterhalb seines Siedepunktes (33,6°), die Bestimmungen des Druckes von 33,6 bis +40° C. und bei höheren Temperaturen, der kritische Druck und das spezifische Gewicht; der kritische Druck bei 146° beträgt 93,5 Atmosphären und das spezifische Gewicht beim Siedepunkt 1,5575. Diese Beobachtungen wurden teilweise durch die Untersuchungen von Lange[4]) bestätigt, der für das spezifische Gewicht bei 30° 1,5468 fand. Weiter untersuchte Knietsch[5]) die spezifische Wärme, welche er zwischen 0° und 24° zu 0,2262 gemessen hat; die latente Verdampfungswärme ermittelte er bei 22° zu 67,38 Kal. für 1 kg und bei +8° zu 62,7 Kal.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 853 ff.
[2]) Tyndall, Faraday as a Discoverer, p. 14.
[3]) Ann. 259, 100.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 683.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 592.

Aus diesen Angaben berechnet sich der Quotient $\frac{\lambda}{T} = 20{,}6$, der gute Übereinstimmung mit dem auf thermodynamischem Wege ermittelten Werte 21 zeigt. Nach Drugman und Ramsay[1]) beträgt das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors bei seinem Siedepunkte 1,5071; dieser Wert wurde auch den Berechnungen der Molekulargewichte zugrunde gelegt.

Über das Lösungsvermögen des flüssigen Chlors liegen bis jetzt noch keine Angaben vor. Es wurden daher zunächst einige Elemente und Salze auf ihre Löslichkeit hin geprüft und dabei diejenigen ausgewählt, die für eventuelle Molekulargewichtsbestimmungen in Betracht kamen. Von den zu untersuchenden Substanzen wurden nur geringe Mengen genommen; feste Substanzen wurden stets als feines Pulver angewandt. Wo eine sofortige Einwirkung oder Lösung nicht eintrat, wurde das flüssige Chlor zum Sieden gebracht. Von den Elementen wurden untersucht: Schwefel, Selen, Tellur, Jod, Phosphor (rot), Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Aluminium, Zink und Magnesium. Rhombischer Schwefel löst sich selbst beim Sieden nur sehr schwer; beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit. Selen und Tellur erwiesen sich als unlöslich. Beim Zusatz von Jod tritt eine heftige Reaktion ein, die bei Phosphor unter Feuererscheinung vor sich geht; doch sind die Reaktionsprodukte unlöslich. Arsen und Zinn reagieren auch in stark abgekühltem Chlor äußerst heftig, ersteres unter lebhaftem Funkensprühen; die Reaktionsprodukte sind löslich. Antimon verbrennt gleichfalls mit blendend weißer Flamme, wahrscheinlich zu Antimonpentachlorid, das sich aber nicht löst. Aluminium reagiert zwar mit flüssigem Chlor, doch ist das Reaktionsprodukt unlöslich. Wismut zeigt nur eine schwache Reaktion. Zink und Magnesium reagieren nicht und sind unlöslich.

Von den untersuchten Salzen erwiesen sich die Chloride sämtlich als unlöslich; von den Chloriden wurden zu lösen versucht: Aluminiumchlorid, Cadmiumchlorid, Kaliumchlorid,

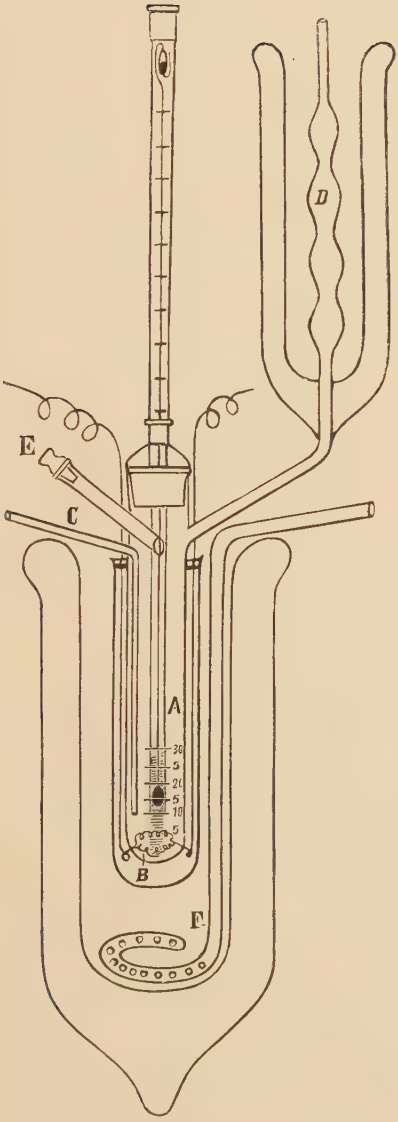
[1]) Journ. of the Chem. Soc. 77, 1228; Chem. Centr. 1900, II, 1145.

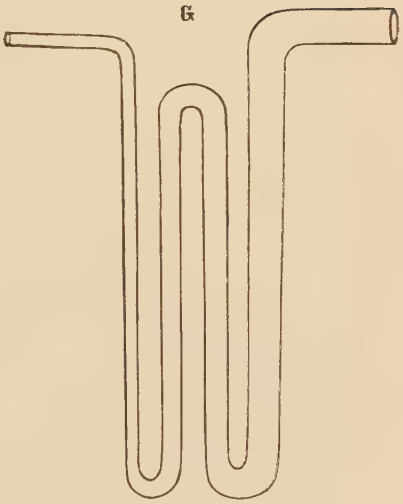
Natriumchlorid, Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid; von den Chlorüren: Zinnchlorür und Kupferchlorür; eine Reaktion dieser Substanzen mit dem Lösungsmittel trat nicht ein. Phosphortrichlorid, Antimontrijodid und Zinntetrajodid lieferten unlösliche Reaktionsprodukte. Von Flüssigkeiten mischten sich Phosphoroxychlorid und Schwefelchlorür ohne sichtbare Veränderung; Selenchlorür hingegen reagierte sehr lebhaft und es bildeten sich hellgelbe Kristalle, wahrscheinlich Selendichlorid, das selbst auch unlöslich ist. Nach dem Verhalten der nur in geringer Anzahl zu den Versuchen zugezogenen Substanzen zu urteilen, scheint das Lösungsvermögen des flüssigen Chlors für anorganische Stoffe nur sehr gering zu sein, wenngleich es auch mit den meisten der untersuchten Elemente und Substanzen zu reagieren vermag.

Mit Rücksicht auf die noch immer in Frage stehenden Chlorverbindungen des Schwefels war es von besonderem Interesse, das Verhalten des Schwefels in flüssigem Chlor genauer zu studieren.

Die anfänglichen Versuche, das Molekulargewicht in einem entsprechend umgeänderten Beckmannschen Apparate zu bestimmen, hatten ergeben, daß zwar rhombischer Schwefel sehr schwer löslich ist, daß aber die sogenannte Schwefelmilch wahrscheinlich infolge der größeren Angriffsfläche sich fast momentan in siedendem, flüssigem Chlor löst. Da aber diese Bestimmungen in einem einfacher konstruierten Apparat zu keinen genauen Resultaten führten, so mußte der Beckmannsche Siedepunktsbestimmungsapparat in zweckentsprechender Weise umgeändert werden, wobei darauf geachtet wurde, daß möglichst dieselben Bedingungen wie beim Sieden unter Zimmertemperatur erreicht werden konnten. Was die Konstruktion, die Handhabung und Beobachtungsmethode des Apparates, sowie die Ausführung der Versuche anbelangt, so sei hier eine kurze Beschreibung gestattet.

Das Siedegefäß A ist, um das Volumen genau ablesen zu können, mit einer Teilung bis zu 30 ccm versehen. Als Heizquelle dient die Platinspirale B, welche durch Kupferdrähte


D
E
C
A
B
F


G

mit einer Stromquelle in Verbindung gesetzt werden konnte; die Stromstärke wurde durch ein Ampèremeter gemessen und konnte stets beim Sieden auf 4—4,5 Amp. konstant gehalten werden, was, wie sich später zeigte, für die Ausführung genauer Bestimmungen von großer Wichtigkeit ist. Das zu verflüssigende Chlor wurde durch das Kapillarrohr C in das Siedegefäß eingeleitet, und die beim Sieden aufsteigenden Chlordämpfe wurden in dem von einem Dewarschen Mantel umgebenen Kugelkühler D kondensiert. Durch den vorn angesetzten Stutzen E wurde die Substanz eingeführt. Wie beim Gefrierapparat umgibt man auch hier zweckmäßig das Siedegefäß mit einem Luftmantel.

Durch den ganzen Apparat, der sich in einem mit Petroläther vom Siedepunkt 30°—40° C. gefüllten Dewargefäß befindet, wurde vor der Verflüssigung des Chlors zunächst einige Minuten hindurch das einer Chlorbombe entnommene und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknete, gasförmige Chlor geleitet, um die anhaftende Gefäßfeuchtigkeit zu entfernen. Um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu dem Rückflußkühler zu verhindern, wurde dieser mit einem Chlorcalcium enthaltenden Trockenturm verbunden. Die Verflüssigung des rektifizierten Chlors geschah in folgender Weise: Der in dem Dewarschen Gefäße befindliche Petroläther wurde, nach Ruff und Fischer,[1]) mit flüssiger Luft gekühlt, welche durch die sich stetig erweiternde Kühlschlange G mittels eines Handgebläses hindurchgetrieben wurde. Zur gleichmäßigen Durchmischung des Petroläthers und zur Erzielung konstanter Temperaturen wurde zeitweilig während des Versuches durch den Rührer F ein Sauerstoffstrom geleitet. Sobald der Petroläther bis auf —40°, zur Messung diente ein Toluolthermometer, abgekühlt war, wurde mit der Verflüssigung des Chlors begonnen, die sowohl in dem Siedegefäß selbst, als auch in dem mit einem Kohlensäure-Alkoholgemisch gekühlten Rückflußkühler stattfand; während der Versuchsdauer wurde die Temperatur des Rück-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 418.

flußkühlers auf 50° bis 60° gehalten; diese Temperatur war hinreichend, da selbst bei 1 stündigem Sieden sich nur 1 ccm Chlor verflüchtigt hatte. War eine genügende Menge Chlor verflüssigt, so wurde der Verbindungsschlauch des Chlorzuleitungsrohres mit einem Quetschhahn verschlossen. Vor Beginn des Siedens wurde noch eine Lage böhmischer Granaten als Siedeerleichterer über die Heizspirale geschichtet. Das Volumen des durch die Granaten und das eintauchende Beckmannsche Thermometer verdrängten Lösungsmittels wurde bei verschiedenen Teilstrichen bestimmt und von dem Gesamtvolumen in Abzug gebracht. Zur Messung der Siedepunktserhöhungen konnte ein Beckmannsches Quecksilberthermometer verwendet werden, da der Siedepunkt des flüssigen Chlors höher als der Erstarrungspunkt des Quecksilbers liegt. Durch Einschaltung der Heizspirale in den Stromkreis wurde zuerst das verflüssigte Chlor für sich allein zum Sieden gebracht; zur Vermeidung eines plötzlichen, stoßweise auftretenden Siedens wurde mit 2 Ampère begonnen und die Stromstärke allmählich bis zu 4 Ampère gesteigert. Nach 10 bis 15 Minuten hatte sich gewöhnlich das Thermometer konstant eingestellt. Im übrigen gestaltet sich die Registrierung der gemachten Beobachtungen der Siedepunktserhöhung wie bei dem Beckmannschen Apparat für direktes Heizen.

Bezüglich des Siedens sei folgendes bemerkt. Um richtiges Sieden bei dieser Temperatur 33,6° zu erreichen, ist vor allem erforderlich, daß die Stromstärke und die Temperatur des Kühlbades während der Versuchsdauer stets konstant gehalten werden. Wie sich bei den vorgenommenen Versuchen bald herausgestellt hatte, traten mit Änderung einer dieser beiden Bedingungen sofort erhebliche Schwankungen des Thermometers ein, was natürlich zu fehlerhaften Resultaten bei den Bestimmungen Veranlassung gab. Aus diesem Grunde haben auch wahrscheinlich Franklin und Kraus,[1]) die als

[1]) Amer. Chem. Jour. 1898, 20, 837 ff.; vgl. auch J. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, p. 205.

Siedegefäß ein Dewarsches Gefäß benützten, bei ihren Untersuchungen über die molekulare Siedepunkterhöhung in flüssigem Ammoniak mit jeder zu untersuchenden Substanz zahlreiche Bestimmungen unternommen und auf die absolute Genauigkeit der einzelnen Resultate verzichtet. Da die von ihnen ermittelten Werte teilweise nicht befriedigend übereinstimmen, behalten sie sich noch vor, mit einem empfindlicheren Apparat neuerliche Untersuchungen anzustellen. Als Temperatur des Kühlbades wird am zweckmäßigsten die Temperatur -33^0 bis -34^0 gewählt, so daß auch hier wie sonst bei Gefrierpunktsbestimmungen die Konvergenztemperatur mit der Einstellung des Thermometers hinreichend nahe zusammenfällt. Unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen gelingt es aber recht wohl auch genaue Molekulargewichtsbestimmungen mit dem beschriebenen Apparate auszuführen.

Da das flüssige Chlor bisher noch nicht als Lösungsmittel zu Siedepunktsbestimmungen verwendet wurde, so finden sich auch keinerlei Angaben über die Größe der molekularen Siedepunktserhöhung. Infolgedessen mußte dieselbe erst ermittelt werden, was auf Grund der Formel von Arrhenius-Beckmann $E = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$ geschehen konnte, worin, wie bereits erwähnt, T die absolute Temperatur und w die latente Verdampfungswärme bedeuten; diese ist bei -22^0 von Knietsch[1]) zu 67,38 cal. bestimmt worden. Hieraus berechnet sich die molekulare Siedepunktserhöhung E 17,01. Nach der Trouton-Schiffschen Formel $E = \frac{0{,}02\,TM}{20{,}6}$ berechnet ist E — 16,5, wobei in die obige Formel der gleichfalls von Knietsch ermittelte Wert für den Quotienten $\frac{\lambda}{T} = 20{,}6$ substituiert ist.

Experimentell wurde diese Größe durch Messungen mit Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 und Perchloräthan C_2Cl_6 zu 17,1 ermittelt. Bei den nachfolgenden Messungen wurde das Molekulargewicht bezw. die molekulare Siedepunkterhöhung E

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 592.

nach der Walkerschen Formel berechnet: $M = \frac{E\,g}{s.\,v.\,\Delta}$. Das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei seinem Siedepunkte beträgt nach Drugman und Ramsay 1,5071; g bedeutet die Substanzmenge, v das Volumen des flüssigen Chlors in ccm, Δ die Siedepunktserhöhung. Unter Zugrundelegung des Wertes 17,1 für die molekulare Siedepunktserhöhung sind die in der Tabelle verzeichneten Werte für die Molekulargewichte ermittelt.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Perchloräthan C_2Cl_6. M 236,82.

g	v	Δ	E
0,4012	16,00	0,115	16,1
0,2460	16,00	0,070	16,2
0,3654	17,00	0,100	17,5
0,6166	17,00	0,170	17,6

CCl_4. M = 154.

g	v	Δ	E
0,6708	17,00	0,285	17,7
0,6502	17,00	0,275	17,6

2. Bestimmung von Schwefelchlorür.

Bereits die ersten orientierenden Versuche hatten ergeben, daß Schwefel in flüssigem Chlor ein ganz eigentümliches Verhalten zeigte: er löste sich zunächst mit großem Molekül auf, um dann in ein kleineres Molekül zu zerfallen. Da sich aber durch Verdampfen des Lösungsmittels die Konzentration fortwährend änderte — dieser Apparat hatte noch keinen Rückflußkühler — so konnten keine genauen Resultate erzielt werden; dies gelang erst mit dem beschriebenen Apparat. Die Ausführung dieser Versuche geschah in der folgenden Weise:

Nachdem an dem Beckmannschen Thermometer der

Siedepunkt des Lösungsmittels abgelesen war, wurde der Schwefel in das siedende Chlor eingeführt, worauf das Thermometer sofort zu steigen begann, um nach kurzer Zeit sich konstant einzustellen; diese Temperaturerhöhung und der Niveaustand der Flüssigkeit wurden notiert. Nach 5 Minuten begann dann das Thermometer allmählich zu steigen, und die Beobachtung wurde nun fortgesetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß sowohl die Stromstärke als auch die Temperatur des Kühlbades konstant blieben. Nach $1-1^1/_2$ stündigem Sieden konnte wiederum eine konstante Einstellung des Thermometers beobachtet werden; auch diese Temperaturerhöhung wurde notiert und, nachdem das Sieden unterbrochen war, der Niveaustand des flüssigen Chlors abgelesen. Die auf diese Weise ermittelten Werte enthalten die beiden Tabellen.

K = 17,1. Schwefel = S_8. M = 256.

g	v	Δ	Gef. Mol. Gew.
0,2069	19,0	0,055	225
0,2142	18,0	0,060	239
0,2660	19,0	0,065	251
0,2670	21,5	0,050	281

K = 17,1. Schwefel = S_2. M = 64.

g	v	Δ	Gef. Mol. Gew.
0,2069	18,0	0,210	62
0,2142	15,0	0,245	66
0,2660	18,0	0,225	74
0,2670	20,0	0,250	61

Wie hieraus ersichtlich ist, löst sich Schwefel zuerst in flüssigem Chlor mit dem gewöhnlichen Molekulargewicht S_8 und zerfällt dann allmählich in die Moleküle S_2, wie dies sich an dem Steigen des Thermometers genau verfolgen läßt.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt Schwefel bei hoher Temperatur. H. Biltz[1]) und Biltz und Preuner[2]) fanden bei den Dampfdichtebestimmungen, daß das Schwefelgas bereits bei dem Siedepunkte des Schwefels, wenn auch nur zum geringen Teil zerfallen ist, und daß dieser Zerfall mit der Temperatur zunimmt und bei hoher Temperatur die Dampfdichte auf die Formel S_2 stimmende Werte liefert. Da erhebliche theoretische Gründe gegen den direkten Übergang der Moleküle S_8 in Moleküle S_2 sprechen, erklären sie dies Verhalten dahin, daß bei der Verdampfung des Schwefels zuerst Moleküle der Größe S_6 entstehen, die dann mit steigender Temperatur im Sinne der Gleichung $S_6 \rightleftarrows 2S_3$ sich dissoziieren und weiter sich spalten nach der Gleichung: $S_4 \rightleftarrows 2S_2$. Ob auch in flüssigem Chlor eine solche „stufenweise Dissoziation" vorliegt, entzieht sich der Beobachtung deshalb, weil es sich dabei wahrscheinlich nicht um einen bloßen Lösungsvorgang handeln dürfte, sondern auch um Reaktionen, die zwischen den Molekülen S_2 und Cl_2 stattfinden. Daß dieser Zerfall des größeren Moleküls nur bis zu den Molekülen S_2 vor sich geht, findet seine Erklärung wahrscheinlich darin, daß bei längerer Einwirkung des siedenden Chlors auf die Moleküle S_2 sich Schwefelchlorür bildet, das in flüssigem Chlor bei Temperaturen unter $-30°$ keine weitere Umwandlung mehr erfährt, wie aus den Untersuchungen von Aten[3]) deutlich hervorgeht. Den in der Tabelle verzeichneten Werten für das Molekül S_6 haftet ein Beobachtungsfehler an, der darin besteht, daß das Volumen der Lösung beim Sieden abgelesen werden mußte; doch nähern sich die gefundenen Werte dem des achtatomigen Schwefelmoleküls.

Um nun weiterhin zu sehen, ob und welche Veränderung Schwefelchlorür selbst in siedendem Chlor erleidet, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers vorgenommen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 930.
[2]) Ibid. 39, 323.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 55.

Die Einführung der Flüssigkeit erfolgte mittels einer kleinen Beckmannschen Pipette.

K = 17,1. Schwefelchlorür S_2Cl_2. M = 134,84.

g	v	Δ	Gef. Mol.-Gew.
0,1520	17,0	0,078	130
0,1460	17,0	0,075	130
0,1780	17,0	0,095	127

Die für das Molekulargewicht gefundenen Werte stimmen mit dem berechneten hinreichend überein; sie wurden in der üblichen Weise ermittelt. Auch hier konnte selbst nach 15 Minuten lang anhaltendem Sieden keine Temperaturänderung am Beckmannschen Thermometer wahrgenommen werden, die notwendigerweise hätte eintreten müssen, sobald das Molekül S_2Cl_2 sich gespalten hätte oder in eine höher chlorierte Verbindung SCl_2 oder SCl_4 übergegangen wäre. Dieses Verhalten des Schwefelchlorürs steht vollkommen im Einklang mit den Ergebnissen der dilatometrischen Versuche von Aten und findet darin seine Bestätigung. Aus den Untersuchungen von Aten ist ersichtlich, daß zur Bildung der Verbindung SCl_2 aus S_2Cl_2 und Cl_2 die Schwefelchlorür-chlorgemische bei Zimmertemperatur wenigstens zwei Tage sich selbst überlassen werden mußten, bevor eine Verbindung SCl_2 darin auftrat und sich die charakteristische Rotfärbung der SCl_2 enthaltenden Gemische zeigte. Soweit erscheint es vollständig ausgeschlossen, daß S_2Cl_2 in flüssigem Chlor bei 33,6° eine chlorreichere Verbindung eingeht. Andererseits erklärt dies auch das Verhalten des Schwefels in flüssigem Chlor. Wenn hier der gelöste Schwefel nicht nur dissoziiert ist, sondern die Moleküle S_2 auch in Reaktion mit Chlor getreten sind, kann sich nur die Verbindung S_2Cl_2 gebildet haben — es sei denn, man macht die Annahme, daß auch die Bildung von Molekülen S_2Cl_4 oder S_2Cl_8 möglich wäre. Diese Annahme jedoch steht im Widerspruch mit den Ergebnissen der folgenden Untersuchungen an Schwefeldichlorid.

3. Bestimmung von Schwefeldichlorid.

Um nun das Verhalten dieser Schwefelchlorverbindung in flüssigem Chlor kennen zu lernen, und um die Existenz dieser Verbindung darzutun, wurde eine Bestimmung dieser Substanz ausgeführt.

Auf die Existenz eines Schwefeldichlorids weisen die Untersuchungen von Dumas,[1]) Hübner und Guérout,[2]) Carius,[3]) Michaelis[4]) und Costa[5]) hin. Dumas erhielt eine Flüssigkeit von 31,9 % Schwefelgehalt, die vollständig zwischen 60° 70° überging. Hübner und Guérout fanden, daß beim Durchleiten von Chlor durch Schwefelchlorür und nachheriger Entfernung des überschüssigen Chlors durch einen Strom trockener Kohlensäure eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung SCl_2 entstand; das Schwefelchlorür wurde dabei durch eine Kältemischung abgekühlt. Die von Dalziel und Thorpe[6]) in ähnlicher Weise ausgeführten Versuche ergaben dasselbe Resultat. Carius und Michaelis sättigten S_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen mit Chlorgas und stellten dann die Zusammensetzung dieser Gemische fest; als obere Temperaturgrenze für die Existenzfähigkeit des Schwefeldichlorids nahmen sie $+10°$ an, so daß SCl_2 unterhalb dieser Temperatur beständig und oberhalb derselben bereits dissoziiert sei. Die von Raoult[7]) und später von Costa ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des SCl_2 in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ergaben als Mittelwert 104,2; der theoretische Wert ist 103.

Die Untersuchungen über die Chloride des Schwefels und insbesondere über das Schwefeldichlorid wurden dann

[1]) Ann. de chim. et phys. 49, 204.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 13, 455.
[3]) Ann. 106, 291; 110, 209.
[4]) Ibid. 170, 1.
[5]) Gaz. chim. Ital. 20, 367.
[6]) Chemical News 24, 159.
[7]) Cr. 101, 1056.

von neuem wieder von O. Ruff u. G. Fischer[1]) aufgenommen. Durch die Bestimmung der Beziehungen zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung von Schwefelchlorgemischen mit einem Chlorgehalt von ca. 72—58% Cl_2, sowie durch die Untersuchung der Schmelzpunkte von Schwefelchlorgemischen mit einem Chlorgehalt von 92,5 51,5% Cl_2 schien es ihnen erwiesen, „daß bis jetzt ein Schwefeldichlorid als chemische Verbindung noch niemals charakterisiert worden ist." Nach ihrer Annahme wäre das Schwefeldichlorid „als eine Lösung von Schwefeltetrachlorid und Chlor in Schwefelchlorür oder am besten als Chlorschwefel mit 68,9% Chlor zu bezeichnen." Während Ruff und Fischer die Bildung eines Schwefeldichlorids bei ihren Untersuchungen nicht bemerken konnten, ergibt sich aus den Bestimmungen der Dampfdruck-, Siede- und Schmelzpunktskurven von A. Aten[2]) die Anwesenheit einer Verbindung SCl_2 in den untersuchten Schwefelchlorgemischen; dagegen läßt sich aus dieser Untersuchung kein sicherer Schluß auf die Existenz einer Verbindung SCl_4 ziehen. Die Darstellung der Schwefelchlorgemische und besonders der chlorreicheren Flüssigkeiten geschah in der Weise, daß zu einer gewogenen Menge S_2Cl_2 bei —70° die berechnete Menge flüssiges Chlor zugegeben und dieses Gemisch in einem zugeschmolzenen Glasrohr wenigstens zwei Tage sich selbst überlassen wurde. In diesen Gemischen gab sich sowohl bei Bestimmung der Siedekurven als auch in den Schmelzpunktskurven die Anwesenheit des SCl_2 zu erkennen. Wie nun weiter aus den Ergebnissen der dilatometrischen Versuche von Aten hervorgeht, erfolgt schon die Verbindung von S_2Cl_2 mit Cl_2 bei —10° sehr langsam, so daß unterhalb —30° eine Umwandlung kaum noch stattfinden kann.

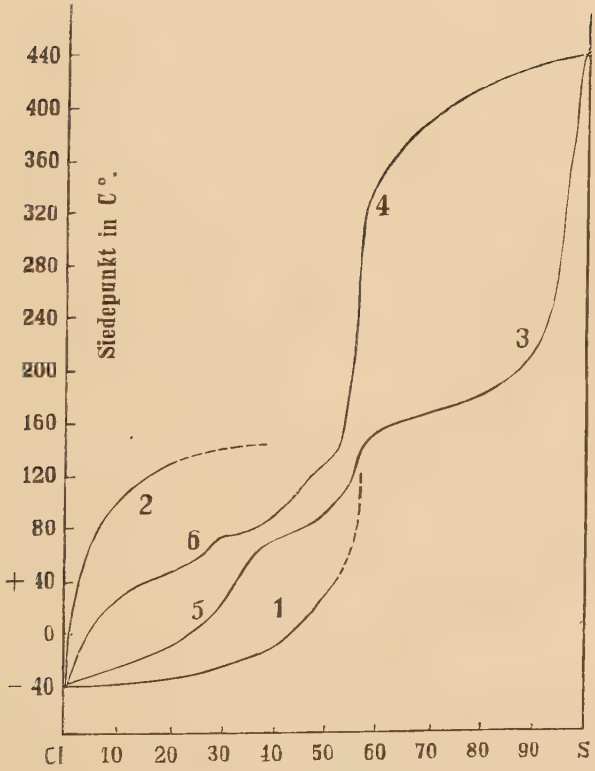
Dieser Umstand rechtfertigt auch die Annahme, daß eine momentane Bildung aus SCl_2 und Cl_2 zu einer Verbindung

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 418.
[2]) l. c.

SCl_4 nicht stattfinden kann bei der Temperatur des siedenden Chlors. Daß aber in den alten, roten Gemischen, die Aten zur Untersuchung heranzog, sich die Verbindung SCl_2 befand, drückt sich deutlich in den Siedepunktskurven aus. In dem TX-Diagramm, das der Arbeit von Aten entnommen wurde, ist als Abszisse die Zusammensetzung in Atomprozenten Schwefel und als Ordinate der Siedepunkt des untersuchten Schwefelchlorgemisches aufgetragen. Den Siedepunkt als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung stellen die Kurven 3 und 5 dar und als Funktion der Dampfzusammensetzung für SCl_2-haltige Gemische die Kurven 4 und 6. Die Kurven 1 und 2 liefert ein frisch dargestelltes Gemisch von S_2Cl_2 und Cl_2. Diese graphische Darstellung gibt ein deutliches Bild von dem Zustand der Schwefelchlorgemische. Der Verlauf der Kurven 1 und 3 für die Flüssigkeitszusammensetzung und 2 und 4 für die Dampfzusammensetzung ist typisch für ein binäres Gemisch, wobei die beiden Komponenten eine Verbindung bilden können. Ist die Verbindung nicht dissoziirt, so fallen bei der Konzentration, welche der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, die Kurven für Flüssigkeits- und Dampfzusammensetzung zusammen. Liegt jedoch eine dissoziierende Verbindung vor, so weichen beide Kurven voneinander ab, und die Größe ihres Abstandes ist ein Maß für die Dissoziation der Verbindung. Diesem Verhalten entspricht der Verlauf der Kurven 5 und 6 von alten, roten Flüssigkeiten. Aus der Annäherung, welche diese beiden Kurven bei etwa 33 Atomprozent Schwefel zeigen, geht hervor, daß hier zum Teil die Verbindung SCl_2 vorhanden ist; da hier der Zwischenraum zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung größer ist als bei etwa 48 Atomprozent Schwefel, welche Zusammensetzung dem S_2Cl_2 zukommt, so wird SCl_2 wahrscheinlich auch stärker dissoziiert sein als S_2Cl_2. Demnach gibt es oberhalb + 40° eine Verbindung SCl_2, die stark dissoziiert ist; der Siedepunkt und die rote Farbe beweisen, daß es nicht bloß ein Gemisch von S_2Cl_2 und Cl_2 ist.

Wie Ruff und Fischer glauben, „kann eine Molekular-


Siedepunkt in C°.
440
400
360
320
280
240
200
160
120
80
+ 40
0
− 40
Cl
10
20
30
40
50
60
70
80
90
S
1
2
3
4
5
6

gewichtsbestimmung für die Existenz eines Dichlorids nur dann sprechen, wenn deren Bedingungen so gewählt wären, daß dadurch der Einfluß von gleichzeitig gegenwärtigen höher oder niedriger chlorierten Verbindungen ausgeschlossen wäre." Sie selbst versuchten deshalb eine Bestimmung des Dichlorids in gefrierendem Schwefelchlorür auszuführen, doch mußten sie wegen der abnormen Unterkühlungsverhältnisse, die S_2Cl_2 aufweist, davon absehen. Diese Bedingungen scheinen aber auch gegeben zu sein bei einer Bestimmung in flüssigem Chlor; denn da die Bildung einer niedriger chlorierten Verbindung unwahrscheinlich ist, kommt nur noch die einer höher chlorierten Verbindung in Betracht; die Bildung einer solchen ist aber nach den Untersuchungen von Aten wegen der kurzen Versuchsdauer (10—15 Minuten) nicht anzunehmen. Die Existenz einer Verbindung SCl_2 scheint demnach durch eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers in flüssigem Chlor bewiesen zu sein.

Zur Untersuchung gelangte ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, das nach der Methode von Carius analysiert wurde und die folgende Zusammensetzung zeigte:

I. Angewandte Substanz: 0,2744 g SCl_2
Gefundenes $BaSO_4$: 0,6216 g = 31,11% S
Gefundenes AgCl: 0,7480 g = 67,43% Cl

II. Angewandte Substanz: 0,1574 g SCl_2
Gefundenes $BaSO_4$: 0,3655 g = 31,83% S
Berechnet: 31,07% S und 68,93% Cl.

K = 17,1. Schwefeldichlorid = SCl_2. M = 103.

g	v	Δ	Gef. M.
0,4991	19,0	0,268	111
0,2840	19,0	0,155	109
0,1694	18,5	0,090	111
0,5063	18,5	0,295	105
0,3420	18,5	0,190	110

Molekulargewichtsbestimmungen von Schwefel und Selen in Schwefelchlorür.

Wie bereits erwähnt, hatten Orndorf und Terasse[1]) bei ihren Bestimmungen von Schwefel in siedendem S_2Cl_2 den Wert S_2 gefunden, der für größte Verdünnung 55 betrug. Diese Resultate wurden jedoch von verschiedener Seite in Zweifel gezogen. Zumal wurde der Einwand erhoben, daß S_2Cl_2 bei der Siedetemperatur bereits erheblich dissoziiert sei, weshalb eine exakte Bestimmung unausführbar sei. Dies sowie das Verhalten des Schwefels in flüssigem Chlor veranlaßten mich, eine Neubestimmung des Molekulargewichtes von Schwefel in Schwefelchlorür vorzunehmen; auch hatte Beckmann[2]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Molekulargröße des Schwefels in CS_2 bereits darauf hingewiesen, daß die Verwendung von S_2Cl_2 möglich sei.

Das zu diesen Bestimmungen verwendete S_2Cl_2 wurde mehrmals fraktioniert und ging schließlich bei 138° 139° über; es besaß eine hellgelbe Farbe.

Schon bei den ersten Versuchen, die molekulare Siedepunktserhöhung zu bestimmen, hatte sich gezeigt, daß ein konstanter Siedepunkt nicht erreicht werden konnte. Da diese Erscheinung nur auf Dissoziation des Lösungsmittels schließen ließ, wurde zunächst das Schwefelchlorür bei seinem Siedepunkt längere Zeit hindurch beobachtet. Während des

[1]) Amer. chem. Journ. 18, 173; Chem. Centr. 1896, I, 949.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 82.

7stündigen Siedens war der Siedepunkt um 2,5° gestiegen. Nun wurde ein zweiter Versuch in der Weise ausgeführt, daß dem Schwefelchlorür vor Beginn des Siedens eine geringe Menge (0,15—0,2 g) Schwefel zugesetzt wurde; nachdem eine Siedepunktserhöhung sofort eingetreten war, blieb das Thermometer längere Zeit konstant und stieg jetzt nur noch um 0,78° während einer 7stündigen Beobachtungsdauer, woraus hervorgeht, daß durch den zugegebenen Schwefel die Dissoziation des Schwefelchlorürs zurückgedrängt wird.[1]) Von diesem Verhalten wurde dann auch bei den auszuführenden Molekulargewichtsbestimmungen Anwendung gemacht.

Da die Angaben über die latente Verdampfungswärme nicht übereinstimmen, um sie nach der Arrhenius-Beckmannschen Formel berechnen zu können, wurde die molekulare Siedepunktserhöhung durch eine Bestimmung mit Anthracen ermittelt.

Anthracen — $C_{14}H_{10}$. M — 178.

g S_2Cl_2	g $C_{14}H_{10}$	Erhöhung	Gef. Konstante
33,1	0,7740	0,655	49,87
33,1	0,6610	0,575	50,50

Als Mittel aus diesen Bestimmungen ergibt sich der Wert 50,19; Orndorf und Terasse[2]) fanden für die molekulare Siedepunktserhöhung den Wert 52. Eine Prüfung für die Richtigkeit der Konstante läßt sich mit Hilfe der Troutonschen Formel $\frac{0{,}02\ TM}{22}$ = Konst. durchführen; nach dieser Formel berechnet sich der Wert zu 50,6.

Unter Zugrundelegung des Wertes 50 sind die in den Tabellen enthaltenen Werte für die Molekulargewichte ermittelt worden.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 440.
[2]) l. c.

K = 50. Schwefel = S_2. M = 64.

g S_2Cl	g Schwefel	Erhöhung	Gef. M
29,70	0,1107	0,560	33
29,70	0,1985	0,880	37
29,70	0,1209	0,540	38
32,00	0,1568	0,740	33
32,00	0,1428	0,460	47
32,00	0,1300	0,430	47

Wie aus den gefundenen Werten für das Molekulargewicht hervorgeht, wird das Molekül S_8 in Schwefelchlorür scheinbar bis zu dem Atom S aufgespalten; doch steigt das Molekulargewicht rasch mit zunehmender Konzentration, was auch Orndorf und Terasse[1]) beobachteten.

K = 50.

g S_2Cl_2	g Schwefel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
28,3	0,2591	1,050	44
28,3	0,2756	0,785	63
28,3	0,4598	0,920	89
28,3	0,3161	0,540	105
28,3	0,2456	0,390	112
28,3	0,3556	0,493	129
28,3	0,5174	0,642	143

Ein ganz ähnliches Verhalten in siedendem Schwefelchlorür zeigte auch Selen, das gleichfalls eine dunkelrote Lösung bildet.

[1]) l. c.

K = 50. Selen = Se = 79,1.

g S_2Cl_2	g Selen	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
31	0,2923	0,740	64
31	0,1200	0,250	77
31	0,2650	0,640	66
31	0,1440	0,300	77
31	0,0870	0,180	78

Dieses merkwürdige Verhalten des Schwefels läßt sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß hier eine Verbindung von Lösungmittel und gelöstem Schwefel sich bildet analog den Polythionsäuren und Polysulfiden im Sinne der Gleichung:

$$2S_2Cl_2 + S_2 \rightleftarrows 2S_3Cl_2.$$

Das Molekulargewicht, das hier bestimmt und gefunden wurde, ist also nicht das des ursprünglich vorhandenen Schwefels, sondern ist durch das entstandene Polysulfid des Schwefelchlorürs bedingt.

Zusammenfassung.

Die in vorliegender Arbeit angestellten Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

1. Die von Beckmann gefundene Molekulargröße des Aluminiumbromids = Al_2Br_6 ist auch hier festgestellt worden.

2. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Ruff und Winterfeld ist konstatiert worden, daß eine höher bromierte Schwefelverbindung als S_2Br_2 in Brom nicht existenzfähig ist.

3. Die Bestimmungen des Molekulargewichtes von S_8 in Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid bestätigen die von Beckmann gefundene Molekulargröße S_8.

4. Die Versuche, das Molekulargewicht von SnJ_4, SbJ_3, AsJ_3 und As_4O_6 in den Chloriden dieser Metalle und Phosphortrichlorid zu bestimmen, ergaben ein ganz abnormales Verhalten dieser Substanzen, das sich wahrscheinlich auf Jonenspaltung und hauptsächlich auf chemische Wechselwirkung zurückführen läßt.

5. Bei den Versuchen, Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem, flüssigem Chlor auszuführen wurde die Beobachtung gemacht, daß das Sieden bei tiefen Temperaturen sowohl von der Art und der Stärke des Erhitzens als auch von der Temperatur des Kühlbades abhängig ist.

6. Durch die in flüssigem Chlor ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen wurde gezeigt:

a) daß Schwefel sich in flüssigem, siedendem Chlor zunächst mit großem Molekulargewicht löst, um dann

in Moleküle S_2 zu zerfallen, die wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel die Verbindung S_2Cl_2 eingehen;

b) daß diese Verbindung keinerlei Veränderung erfährt in flüssigem, siedendem Chlor;

c) daß eine Verbindung SCl_2 existiert.

7. Die Molekulargewichtsbestimmungen des Schwefels in S_2Cl_2 ergeben, daß Schwefel in S_2Cl_2 scheinbar bis zu dem Atom S gespalten wird; wahrscheinlich aber bildet sich hier ein Polysulfid des Schwefelchlorürs.

Lebenslauf.

Ich, Peter Geib, katholischer Konfession, wurde am 20. Juni 1878 als Sohn des Fabrikbeamten Wilhelm Geib zu Aussig in Böhmen geboren. In meinem Geburtsorte besuchte ich die Volksschule und wurde hier privatim für das Gymnasialstudium vorbereitet. Meine weitere Ausbildung erhielt ich an dem k. k. Staatsgymnasium zu Teplitz in Böhmen. Nach bestandenem Abiturientenexamen daselbst widmete ich mich von Oktober 1900 bis März 1906 dem Studium der Chemie an der Universität Leipzig, wo ich am 7. Juli 1903 das chemische Verbandsexamen ablegte.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Beck, Beckmann, Bodenstein, Credner, Eulenburg. Fischer, Hölder, Pfeffer, Rassow, Strecker, Wiener, Wislicenus und Zirkel.

Ich arbeitete in den Instituten der Herren Professoren Beckmann und Wiener.